

Союз Советских
Специалистических
Республик

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 580714

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 07.06.76 (21) 2369373/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

(43) Опубликовано 15.06.78. Бюллетень № 22

(45) Дата опубликования описания 16.05.78

(51) М. Кл.

C 08 J 5/02
C 08 L 11/02
C 08 L 27/06

(53) УДК 678.743.
22(088.8)

Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

(72) Авторы
изобретения

Т.С.Молова, Ю.Е.Варшавер, В.В.Позднев, В.Н.Кириллов
и Б.К.Токарев

(71) Заявитель

THE BRITISH LIBRARY

26 JAN 1979

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

(54) СПОСОБ МОДИФИКАЦИИ ЭМУЛЬСИОННОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

1

Изобретение относится к способу получения модифицированного поливинилхлорида (ПВХ), применяемого для получения паст.

Для улучшения свойств готовых изделий из ПВХ, например снижения жесткости изделий, увеличения их морозостойкости, удельной ударной вязкости, в процессе переработки к ПВХ добавляют пластификаторы, как мономерные, так и полимерные. Однако мономерные пластификаторы со временем мигрируют и свойства готовых изделий меняются.

Полимерные пластификаторы (эластомеры) не способны к миграции, поэтому их применение для модификации ПВХ позволяет получать материалы со стабильными свойствами [1].

Среди эластомеров большое практическое значение приобрели бутадие-нитрильные сополимеры и хлоропреновые полимеры, использование которых улучшает эластичность, удельную вязкость пластикатов.

Совмещение с модифицирующими добавками осуществляют смешением на вальцах [2] или в процессе полимеризации винилхлорида [3].

Эти способы трудоемки, не обеспечивают полной совместимости компонен-

2

тов системы и не требуют значительных энергетических затрат. Введение каучуков или их латексов в реакцию сополимеризации с винилхлоридом снижает скорость процесса, молекулярный вес полимера.

Наиболее близким к предлагаемому является способ модификации ПВХ путем смешения латексов ПВХ, бутадие-нитрильного или хлоропренового каучука с последующей сушкой, например распылением [4]. Кроме того, этот метод пригоден для получения пастообразующего модифицированного эластомерами ПВХ, так как выделение модифицированного полимера из латекса можно проводить в распылительной сушилке, где формируются пастообразующие свойства.

Однако пластизолы, полученные из модифицированного ПВХ, выделенного распылением по известному способу, обладают высокой эффективной вязкостью, быстро "стареют" и становятся непригодными для переработки через пасты.

Цель изобретения - улучшение пастообразующих свойств получаемого продукта.

Указанная цель достигается тем, что в способе модификации эмульсионного ПВХ путем смешения латексов ПВХ и

бутадиен-нитрильного или хлоропренового каучука с последующей сушкой распылением, латекс каучука предварительно обрабатывают 0,5-3,5 вес.ч. на 100 вес.ч. ПВХ поверхностно-активного вещества при 25-60°C.

Способ позволяет получать пасты с низкой начальной вязкостью, не стареющие при хранении; причем изделие обладает высокой удельной вязкостью.

Обработка латекса каучука более 3,5 вес.ч. поверхностно-активного вещества нецелесообразна, так как увеличивает расход эмульгатора и не влияет на свойства ПВХ.

При температуре менее 25°C обработка не идет, при более 60°C пасты обладают высокой эффективной вязкостью.

Пример 1. 5 вес.ч. хлоропренового каучука в виде латекса загружают в аппарат с перемешивающим устройством. В аппарат вносят последовательно 1 вес.ч. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (ионола), смоченного этиловым спиртом и 0,5 вес.ч. 25%-ного водного раствора неионогенного эмульгатора-алкилфенола (ОП-10). Обработывают хлоропреновый латекс при 25°C, перемешивают со скоростью 50 об/мин в течение 30 мин. К обработанному таким образом хлоропреновому латексу приливают 100 вес.ч. латекса ПВХ. Смесь латексов перемешивают при 25°C. Затем подают на распылительную сушилку и сушат по режиму получения пастообразующих марок ПВХ.

Пример 2. Режим обработки, порядок загрузки компонентов аналогичны примеру 1, только хлоропреновый латекс обрабатывают 3,5 вес.ч. алкилфенола ОП-10.

Пример 3. 5 вес.ч. хлоропренового латекса обрабатывают 2,5 вес.ч. алкилфенола ОП-10 при 60°C и далее по примеру 1.

Пример 4. 5 вес.ч. хлоропренового каучука обрабатывают 2,5 вес.ч. алкилфенола ОП-10 в присутствии 1 вес.ч. ионола при 40°C, скорости перемешивания 70 об/мин и далее по примеру 1.

Пример 5. 10 вес.ч. бутадиен-нитрильного каучука в виде латекса обрабатывают 2,5 вес.ч. 0,5%-ного водного раствора алкилмоносульфоната Na(E-30) по режиму, приведенному в примере 4, и далее по примеру 1.

Пример 6. 15 вес.ч. бутадиен-нитрильного каучука в виде латекса обрабатывают 3,5 вес.ч. 90%-ного водного раствора алкилмоносульфоната Na по режиму, приведенному в примере 4, и далее по примеру 1.

Свойства модифицированного ПВХ и паст на его основе по всем примерам приведены в таблице.

Из таблицы видно, что предлагаемый способ позволяет получать модифицированный ПВХ с улучшенными пастообразующими свойствами. Модифицированный ПВХ получают в виде порошка повышенной термостабильности и свободной текучести, готовый непосредственно к переработке.

Условия переработки и свойства паст на основе модифицированного ПВХ

| Примеры | Количество ПАВ, вес.ч./100 вес.ч. ПВХ | Температура обработки, °C | Скорость перемешивания, об/мин | Свойства пластизолов на основе модифицированного ПВХ | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--|---------------------|--|
| | | | | эффективная вязкость пасты, Пз | фактор набухаемости | Удельная ударная вязкость образцов с надрезом при t = 25°C |
| 1 | 0,5 | 25 | 50 | 180 | 7,7 | Не разрушается |
| 2 | 3,5 | 25 | 50 | 120 | 1,2 | То же |
| 3 | 2,5 | 60 | 50 | 150 | 4,47 | --- |
| 4 | 2,5 | 40 | 70 | 150 | 4,3 | --- |
| 5 | 2,5 | 40 | 70 | 32 | 1,14 | --- |
| 6 | 3,5 | 40 | 70 | 34 | 1,17 | --- |
| По [4] (Известный) без обработки | | | | 500 | Паста не течет | Не разрушается |
| 8 (Сравнительный) 2,5 | | | | 520 | Паста не течет | |

Формула изобретения

Способ модификации эмульсионного поливинилхлорида путем смешения латексов поливинилхлорида и бутадиен-нитрильного или хлоропренового каучука с последующей сушкой распылением, отличающийся тем, что, с целью улучшения пастообразующих свойств получаемого продукта, латекс каучука перед смешением обрабатывают поверхностно-активным веществом, взятым в

количестве 0,5-3,5 вес.ч. на 100 вес.ч. поливинилхлорида, при 25-60°С.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. "Коллоидный журнал", 1955, № 10, с. 515.
2. Патент США № 3644576, кл. 260-897, 1972.
3. Патент Японии № 12305/65, кл. 26 В 1965.
4. Патент Болгарии № 13374, кл. 39 В 22/06, 1972.

Редактор П.Горькова

Составитель В.Балгин

Техред Е.Давидович Корректор С. Гарасиняк

Заказ 3205/48.

Тираж 641

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытия

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

DESCRIPTION OF INVENTION

Published on 6/15/78

T. S. Molova
U. E. Varshaver
V. V. Pozdner
V. N. Kirillov
B. K. Tokarev

PROCEDURE OF MODIFICATION OF EMULSION POLYVINYL CHLORIDE.

This invention falls in category of methods of preparation modified polyvinylchloride (PVC), which uses for preparation of pastes.

For improving properties of final products made from PVC, for example decreasing rigidity, increasing frost-resistance, specific impact viscosity (resilience), in process of making to PVC add plasticizers, either monomers or polymers. However, monomer plasticizers migrate and properties of final product change.

Polymer plasticizers (elastomers) can not migrate, therefore using of them allows to get materials with stable properties. [1]

Among elastomers big practical significance acquire butadiene-nitrile copolymers and chloroprene polymers, using which improves elasticity, specific viscosity of plasticizers.

Combination with modificative additives carries out by mixing on small shafts [2] or in process of polymerization of vinylchloride. [3]

These methods are labor consuming, do not provide full compatibility of components of the system, but do not require big energetic expenditures. Introducing rubbers or there latex's in reaction of copolymerization with vinylchloride decreases speed of process, molecular weight of polymer.

The most close to suggested is method of modification of PVC by mixing latexes PVC, butadiene-nitrile or chloroprene rubber with following drying, for example by pulverization. [4] Besides, this method can be used for making pasteforming, modified by elastomers PVC, because generation of modified polymer from latex can be performed in pulverized dryer, where pasteforming properties form.

However plastizols, made from modified PVC, generated by pulverization using method above, have high effective viscosity, get "old" fast and became unfit for processing through pastes.

Goal of invention is improving pasteforming properties of resulting product.

This goal can be achieved by following: in method of modification of emulsion PVC by mixing latexes PVC and butadiene-nitrile or chloroprene resins with following drying by pulverization, latex of rubber in advance work up: 0.5-3.5 wt. Parts of surfactant to 100 wt. Parts of PVC at 25-60C.

This method allows to receive pastes with low starting viscosity, pastes do not get old in storage, and product has high specific viscosity.

Work up of rubber latex with more than 3.5 wt. parts of surfactant purposeless, because it increases expenditure of emulsifier and does not have influence on PVC properties.

At T<25C work up can not be performed, at T>60C pastes have high effective viscosity.

Example 1. 5 wt. parts of chloroprene rubber (in latex form) added in equipment with agitator. Then add (in this order) 1wt. part of 2,6-di-tret-butyl-4-methylphenol, moistened by ethanol, and 0.5 wt. parts 25% aq. solution of nonionogen emulsifier - alkylphenol (OP-10). Work up chloroprene latex at 25C, agitation at 50 rpm, for 30 min. Then to treated so chloroprene latex add 100 wt. parts of latex PVC. Agitate mixture at 25C. Then deliver to pulverization dryer and dry according to operating conditions of making pasteforming kinds of PVC.

Example 2. Treatment, order of addition as in 1, but chloroprene latex treated with 3.5 wt. parts of alkylphenol OP-10.

Example 3. 5 wt. parts of chloroprene latex work up with 2.5 wt. parts of alkylphenol (OP-10) at 60C and then as in example 1.

Example 4. 5 wt. parts of chloroprene rubber work up with 2.5 wt. parts of alkylphenol (OP-10) in presence 1 wt. part of 2,6-di-tret-butyl-4-methylphenol at 40C, agitation at 70RPM and then as in example 1.

Example 5. 10 wt. parts butadiene-nitrile rubber (in latex form) treat with 2.5 wt. parts 0.5% aq. solution of sodium alkylmonosulfonate (E-30) using operating conditions as in 4, then as in 1.

Example 6. 15 wt. parts butadiene-nitrile rubber (in latex form) treat with 3.5 wt. parts 90% aq. solution of sodium alkylmonosulfonate using operating conditions as in 4, then as in 1.

Properties of modified PVC and pastes on his base for all examples are in table.

CONDITIONS OF TREATMENT AND PROPERTIES OF PASTES ON BASE OF MODIFIED PVC

| example | amount of surfactant, wt.p./100 wt.p. PVC | Temp., C | agitation, RPM | properties of plastizoles on base of modified PVC | | |
|-----------------------------|---|----------|-------------------|---|---|--|
| | | | | effective viscosity, Ps | factor of swelling | specific impact viscosity of samples with small cut at 25C |
| 1 | 0.5 | 25 | 50 | 180 | 7.7 | does not get destroyed |
| 2 | 3.5 | 25 | 50 | 120 | 1.2 | " |
| 3 | 2.5 | 60 | 50 | 150 | 4.47 | " |
| 4 | 2.5 | 40 | 70 | 150 | 4.3 | " |
| 5 | 2.5 | 40 | 70 | 32 | 1.14 | " |
| 6 | 3.5 | 40 | 70 | 34 | 1.17 | " |
| according [4], no treatment | | | | 500 | does not get destroyed, does not "flow" | |
| comparable | 2.5 | 70 | 70 | 520 | paste does not "flow" | |

From this table can be seen that suggested method allows to receive modified PVC with improved pasteforming properties. Modified PVC is received as a powder with increased thermostability and fluidity, ready to processing.

FORMULA OF INVENTION

Method of modification emulsion polyvinylchloride by mixing of polyvinylchloride latex and butadienenitrile latex or chloroprene rubber with following drying by pulverization. Distinguishing feature: in order to improve pasteforming properties of product, latex of rubber before mixing treat with surfactant: 0.5 – 3.5 wt. parts to 100 wt. parts of polyvinylchloride, at 25-60C.

References

1. "Colloid magazine", 1955, #10, p. 515
2. USA Patent #3644576, 1972
3. Japan Patent #12305/65, 1965
4. Bulgaria Patent #13374, 1972